

(19)



REPUBLIKA SLOVENIJA
Urad RS za intelektualno lastnino

(10) **SI 9500357 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **9500357**(51) MPK⁶: **C02F 9/00, C02F 1/70**(22) Datum prijave: **21.11.1995**(45) Datum objave: **31.12.1997**(72) Izumitelj: **PINTAR ALBIN, Neža 4, 1420 Trbovje, SI;**
LEVEC JANEZ, Pod bresami 32, 1000 Ljubljana, SI(73) Nosilec: **KEMIJSKI INŠTITUT, Hajdrihova 19, 1115 Ljubljana, SI**(74) Zastopnik: **AVRELIJA GRAD-GORIUP, Agencija za industrijsko lastnino, d.o.o.,**
Celovška 93a, 1000 Ljubljana, SI

(54) POSTOPEK IN KATALIZATOR ZA REDUKCIJO NITRATNEGA IONA V VODNI RAZTOPINI

(57) Izum se nanaša na čiščenje pitnih in tehnoloških voda ter obravnavava nov postopek in katalizator za hidrogenacijo nitratnega iona v vodni raztopini in njegovo selektivno pretvorbo v dušik. Katalizator je sestavljen iz dveh kovinskih faz, ki sta: a) nanešeni na

istem nosilcu, pri čemer je na zunanjji strani delca katalizatorja tista faza, na kateri se disociativno adsorbira vodik; b) medsebojno ločeni in se za reakcijo potrebno aktivno mesto tvori in situ s trki med delci obeh faz.

SI 9500357 A

KEMIJSKI INŠTITUT

POSTOPEK IN KATALIZATOR ZA REDUKCIJO NITRATNEGA IONA V VODNI RAZTOPINI

Predloženi izum se nanaša na nov postopek in katalizator za redukcijo nitratnega iona v vodni raztopini. Specifično obravnava nov postopek in katalizator za hidrogenacijo nitratnega iona v kapljevinasti fazi in njegovo selektivno pretvorbo v dušik. Izum je uporaben zlasti na področju čiščenja pitnih in tehnoloških voda.

Znano je, da prekomerna uporaba naravnih ali umetnih gnojil na kmetijskih površinah znatno povečuje koncentracijo nitratnega iona v površinskih vodah in podtalnici, tudi do 200 mg/L. Uporaba takšnih vodnih tokov za javno preskrbo prebivalstva s pitno vodo povzroča rakotvorna obolenja in poškodbe centralnega živčnega sistema.

Iz stanja tehnike je na voljo več znanih metod, s katerimi je moč odstraniti nitratni ion iz vodnih medijev, kot so npr.:

- ionska izmenjava,
- ultrafiltracija,
- reverzna osmoza,
- biološka denitrifikacija in
- heterogeno katalizirana redukcija v kapljevinasti fazi.

Prve tri naštete metode imajo več pomanjkljivosti, glavno pa seveda predstavljajo nastale odpadne vode z zelo visoko koncentracijo nitratnega iona. V času visoke ekološke osveščenosti imata tako nadaljnjo perspektivo le biološka denitrifikacija in heterogeno katalizirana redukcija nitratnega iona, saj obe tehniki omogočata selektivno pretvorbo nitratnega iona preko vmesnih produktov v neškodljivi dušik brez kakršnekoli produkcije odpadnih vod. Tudi proces biološke denitrifikacije ima pomanjkljivosti, ki se kažejo zlasti v počasnosti in težavnosti vodenja reakcije. Zato metoda heterogeno katalizirane redukcije, ki se sicer nahaja še v različnih razvojnih fazah, predstavlja alternativo biološki denitrifikaciji, saj je od le-te tudi do 100-krat hitrejša.

Postopek heterogeno katalizirane hidrogenacije nitratnega iona se vrši v trifaznem reaktorskem sistemu, v katerem kontaktirajo z nitratnim ionom kontaminirano vodno fazo in redukcijsko sredstvo (tj., vodik) na aktivnem mestu trdnega katalizatorja. Redukcija nitratnega iona preko vmesnih intermediatov v dušik poteka pri zelo milih reakcijskih pogojih: temperatura do 293 K in atmosferski tlak, pri čemer je lahko parcialni tlak vodika tudi bistveno nižji. Hörold *et al.* (*Catal. Today*, 17, 21-30 (1993)) so pri poskusih v reaktorju z goščo uporabljali bimetalni katalizator, tj. na γ -Al₂O₃ nanešeni Pd (5 mas. %) in Cu (1.25 mas. %) kovinski fazi. Kot je razvidno iz rezultatov njihovega dela, uporabljeni katalizator kaže tako visoko aktivnost za hidrogenacijo nitratnega iona v vodni raztopini kot tudi kemijsko stabilnost. Njegova pomanjkljivost pa je v tvorbi amonijevega iona kot stranskega produkta reakcije, kar znižuje selektivnost reakcije (le-ta znaša 82 molskih % pri naslednjih eksperimentalnih pogojih: reakcijska temperatura 283 K; parcialni tlak vodika: 1.0 bar; celotni obratovalni tlak: 1.0 bar; začetna koncentracija nitratnega iona: 100 mg/L; koncentracija katalizatorja: 1.6 g/L).

Sedaj pa smo ugotovili, da se izognemo pomanjkljivostim dosedanjih postopkov z uporabo predloženega izuma, tj. novega postopka in novega trdnega katalizatorja, sestavljenega iz dveh kovinskih faz, in učinkovito zmanjšamo koncentracijo nitratnega iona na z zakonom predpisano vrednost.

Prvi predmet izuma je nov postopek za redukcijo nitratnega iona v vodni raztopini, za hidrogenacijo iona v kapljevinasti fazi in njegovo selektivno pretvorbo v dušik. V smislu izuma poteka reakcija heterogeno katalizirane hidrogenacije nitratnega iona prednostno v trifaznem reaktorju pri sobni temperaturi in atmosferskem tlaku, pri čemer je parcialni tlak vodika kot redukcijskega sredstva manjši ali enak 1 bar, celotni obratovalni tlak pa enak atmosferskemu. Postopek je moč uporabljati pri odstranjevanju prekomernih množin nitratnega iona tako iz pitnih vod kot tudi iz tehnoloških vod.

Drugi predmet izuma je nov katalizator za redukcijo nitratnega iona v vodni raztopini, za hidrogenacijo iona v kapljevinasti fazi in njegovo selektivno pretvorbo v dušik. Katalizator v smislu izuma vsebuje dve kovinski fazi. Le-ti sta lahko v ustreznem zaporedju nanešeni na istem nosilcu (v tem primeru gre za ti. bimetalne katalizatorje), pri čemer se mora na zunanji strani delca katalizatorja nahajati tista kovinska faza, na katero se disociativno adsorbira plinasti reaktant.

Lahko pa kovinski fazi predstavljata tudi sestavna dela fizikalne mešanice. V tem primeru se za heterogeno katalizirano kemijsko reakcijo potrebno aktivno mesto tvori s stikom med delci obeh faz. Katalitski sistemi, vsebujoči npr. Pd in Cu kovinski fazi, so izredno učinkoviti za odstranjevanje presežnih množin nitratnega iona iz pitnih in tehnoloških vod, saj je hitrost pretvorbe nitratnega iona v neškodljivi dušik v trifaznem reaktorskem sistemu zelo visoka že pri reakcijskih temperaturah pod 293 K in parcialnih tlakih vodika, nižjih od 1 bar, pri čemer je celotni obratovalni tlak enak atmosferskemu. Kovinski fazi se lahko uporablja v praškasti ali granulirani obliki.

Izum pojasnjujemo s priloženima Slikama 1 in 2.

Na Sliki 1 je prikazana časovna odvisnost koncentracije nitratnega iona, izmerjena v reaktorju z goščo ob prisotnosti različnih tipov katalizatorja.

Na Sliki 2 je prikazana koncentracija amonijevega iona kot funkcija časa, določena v reaktorju z goščo za Pd/Cu bimetalni katalizator.

IZVEDBENI PRIMERI

Primer 1: Priprava katalizatorja

Trdni Pd in Pd/Cu katalizator, ki je predmet tega izuma, je bil pripravljen na naslednji način:

Kot nosilec aktivnih komponent je bil uporabljen γ -Al₂O₃ (tip NST-3H; površina (BET metoda): 180 m²/g; povprečna velikost delcev: 25 μ m; velikost por: 10-25 nm), dobavljen od Nikki-Universal Co., Ltd., Japan. Izbrana prekursorja za tvorbo kovinskih faz sta bila bakrov in paladijev nitrat. Vodni raztopini obeh soli sta bili nanešeni na nosilec z metodo impregnacije. Izdelana sta bila dva Pd/Cu bimetalna katalizatorja in sicer po naslednjih procedurah:

- KAT-1: nosilec je bil najprej impregniran z bakrovim nitratom. Temu je sledilo sušenje T=523 K, nato pa je bil na rezultirajoči material nanešen še paladijev nitrat.
- KAT-2: γ -Al₂O₃ je bil najprej impregniran z bakrovim nitratom. Temu je sledilo sušenje pri 423 K in enourno žganje v pretoku suhega zraka pri T=773 K, ki vodi do nastanka bakrovega oksida. Na rezultirajoči material je bil nato nanešen še paladijev nitrat.

Trdni substanci, izdelani po procedurah KAT-1 in KAT-2, sta bili nato sušeni pri $T=423\text{ K}$ in najprej žgani tri ure v toku suhega zraka pri $T=773\text{ K}$, končno pa še kalcinirani eno uro v atmosferi vodika pri isti temperaturi. Oba Pd/Cu bimetalna katalizatorja vsebujeta 5 masnih odstotkov Pd faze in 1.5 mas. % Cu kovinske faze.

Poleg različno pripravljenih Pd/Cu bimetalnih katalizatorjev je bil sintetiziran tudi Pd(5 mas. %)/ γ -Al₂O₃, označen kot KAT-3. Izdelan je bil po istem postopku kot KAT-1, seveda brez predhodnega nanosa bakrovega nitrata.

Pd/Cu bimetalna katalizatorja (KAT-1 in KAT-2) sta bila v procesu katalitske hidrogenacije nitratnega iona uporabljena kot samostojni substanci, medtem ko je bil Pd/ γ -Al₂O₃ (KAT-3) sestavni del fizikalne mešanice in tako uporabljen v kombinaciji z ločeno Cu kovinsko fazo (tj., bakrov prah v tem primeru).

Primer 2: Testiranje katalizatorja v smislu izuma

Ta izvedbeni primer demonstrira učinkovitost predloženega izuma na primeru heterogeno katalizirane redukcije nitratnega iona v vodni raztopini. Testirani so bili v Primeru 1 predstavljeni katalizatorji, in sicer: KAT-1, KAT-2 in fizikalna mešanica, sestavljena iz KAT-3 in Cu kovinske faze. Velikost bakrenih delcev, uporabljenih v slednjem primeru, je bila manjša od 100 μm . Laboratorijski poskusi so bili izvršeni v izotermnem, semišaržnem reaktorju z goščo. Reakcijski pogoji, pri katerih so zunanji in notranji snovni upori zanemarljivi v primerjavi s hitrostjo kemijske reakcije, so predstavljeni v Tabeli 1. V karakterističnem poskusu smo zatehtano množino katalizatorja stresli v reaktor, v katerem se je že nahajal znani volumen bidestilirane vode. Sistem je bil nato prepihan z dušikom in vodikom. Ko je bila temperatura reakcijske mešanice konstantna in enaka predpisani vrednosti, smo v reaktor vlili koncentrirano raztopino nitratnega iona, pripravljeno iz kalijevega nitrata in bidestilirane vode. Poteku reakcije smo sledili tako, da smo v določenih časovnih presledkih iz reaktorskega sistema jemali reprezentativne vzorce, katerih trdno in kapljevinasto fazo smo ločili s centrifugiranjem. Koncentracije nitratnega, nitritnega in amonijevega iona v vodni fazi smo merili s pomočjo UV/VIS spektrofotometra (Hitachi, model U-3210), opremljenega s FIA tehniko, pri čemer smo uporabljali standardizirane analitske metode.

Tabela 1.

Eksperimentalni pogoji postopka v smislu izuma - katalitske hidrogenacije vodnih raztopin nitratnega iona

Reakcijska temperatura, K	293
Celotni tlak, bar	1.0
Parcialni tlak vodika, bar	1.0
Hitrost mešanja, min^{-1}	450
Pretok plinske faze, mLN/min	400
Začetna koncentracija nitratnega iona, mg/L	200
Koncentracija katalizatorja, g/L	1.0
Povprečna velikost delcev, μm	25
Koncentracija Cu kovinske faze, g/L	1.0*
Volumen reaktorja, L	2.0

* samo v primeru redukcije vodne raztopine nitratnega iona s fizikalno mešanico Pd in Cu kovinskih faz

Slika 1 prikazuje koncentracijo nitratnega iona kot funkcijo reakcijskega časa, določeno ob prisotnosti različnih katalizatorjev v semišaržnem reaktorju z goščo. Kot je razvidno, ti rezultati izpričujejo visoko učinkovitost v Primeru 1 predstavljenih katalizatorjev za odstranjevanje presežnih množin nitratnega iona iz pitnih in tehnoloških vod. Od edinega v strokovni literaturi omenjenega Pd/Cu bimetalnega katalizatorja (Hörold *et al.* (*Catal. Today*, 17, 21-30 (1993))) uporabljenega dosedaj v procesu katalitske hidrogenacije vodnih raztopin nitratnega iona, so katalizatorji, ki so predmet tega izuma, za približno 50 odstotkov aktivnejši. Poleg boljše aktivnosti pa Pd/Cu bimetalna katalizatorja, sintetizirana po KAT-1 in KAT-2 procedurah (Primer 1), omogočata v primerjavi z referenčnim materialom (Hörold *et al.* (1993)) bolj selektivno pretvorbo reaktanta v dušik, tako, da je končna množina v vodi raztopljenega amonijevega iона kot stranskega produkta reakcije pri eksperimentalnih pogojih, navedenih v Tabeli 1, zmanjšana za 45 odstotkov (Slika 2). Selektivnost procesa katalitske redukcije nitratnega iona se je tako ob uporabi novih Pd/Cu bimetalnih KAT-1 in KAT-2 katalizatorjev z 82 molskih odstotkov dvignila na 92 oziroma 93 molskih odstotkov.

Ob uporabi fizikalne mešanice, sestavljene iz KAT-3 in Cu kovinske faze, se Pd/Cu aktivna mesta, na katerih poteka pretvorba nitratnega iona v dušik, v reaktorju z goščo tvorijo *in situ* s trki med delci Pd in Cu kovinskih faz. Čeprav je aktivnost fizikalne mešanice dveh kovinskih faz za hidrogenacijo nitratnega iona enakovredna tistima za KAT-1 oziroma KAT-2 Pd/Cu bimetalna katalizatorja, pa je selektivnost pretvorbe nitratnega iona v dušik v tem primeru slabša ter je številčno identična vrednosti, kot jo navajajo (Hörold *et al.* (1993)).

Za
KEMIJSKI INŠTITUT:

AVRELJA GRADGORIUP

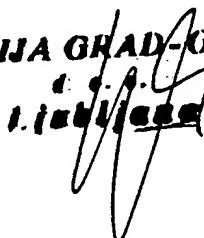
l. j. g.

PATENTNI ZAHTEVKI

1. Postopek za redukcijo nitratnega iona v vodni raztopini, označen s tem, da sestoji iz kontaktiranja nitratnega iona vsebujočega vodnega medija in vodika ali vodik vsebujočega plina na trdnih katalizatorjih.
2. Postopek po zahtevku 1, označen s tem, da prednostno poteka v trifaznem reaktorju pri sobni temperaturi in atmosferskem tlaku, pri čemer je parcialni tlak vodika kot redukcijskega sredstva manjši ali enak 1 bar, celotni obratovalni tlak pa enak atmosferskemu.
3. Katalizator za redukcijo nitratnega iona v vodni raztopini, označen s tem, da je katalizator trden in sestavljen iz dveh kovinskih faz, ki sta:
 - a) nanešeni na istem nosilcu, pri čemer je na zunanjji strani delca katalizatorja tista faza, na kateri se disociativno adsorbira vodik;
 - b) medsebojno ločeni in se za reakcijo potrebno aktivno mesto tvori *in situ* s trki med delci obeh faz.
4. Katalizator po zahtevku 3, označen s tem, da je sestavljen iz fizikalne mešanice Cu, Ag ali Fe kovinske faze in ene od naslednjih kovin: Pd, Pt ali Ni.
5. Katalizator po zahtevku 3, označen s tem, da je kovinska Pd, Pt ali Ni faza nanešena na nosilcu, pri čemer njena koncentracija znaša od 0.3 do 10 masnih odstotkov.
6. Katalizator po zahtevku 3, označen s tem, da sestoji iz kombinacije Pd, Pt ali Ni z eno od kovin, kot so Cu, Ag, Au, Rh, Ru ali Fe, pri čemer sta kovini nanešeni na nosilcu tako, da sloj Pd, Pt ali Ni prekriva Cu, Ag, Au, Rh, Ru ali Fe kovinsko fazo.
7. Katalizator po zahtevku 3, označen s tem, da koncentracija Pd, Pt, ali Ni kovinske faze na nosilcu znaša od 0.3 do 10 masnih odstotkov.
8. Katalizator po zahtevku 3, označen s tem, da koncentracija Cu, Ag, Au, Rh, Ru ali Fe kovinske faze na nosilcu znaša od 0.05 do 5 masnih odstotkov.

Za

KEMIJSKI INŠTITUT:

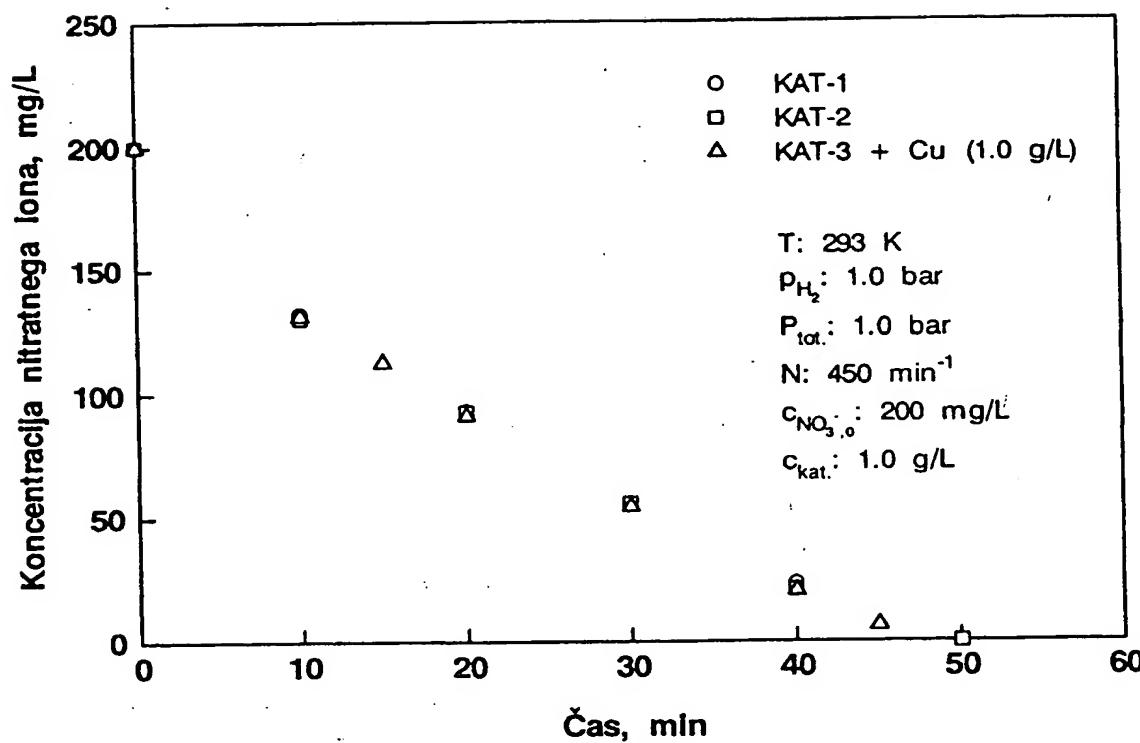
AVRELJJA GRAD-GORIUP


IZVLEČEK

**POSTOPEK IN KATALIZATOR ZA REDUKCIJO NITRATNEGA IONA
V VODNI RAZTOPINI**

Izum se nanaša na čiščenje pitnih in tehnoloških voda ter obravnavo nov postopek in katalizator za hidrogenacijo nitratnega iona v vodni raztopini in njegovo selektivno pretvorbo v dušik. Katalizator je sestavljen iz dveh kovinskih faz, ki sta:

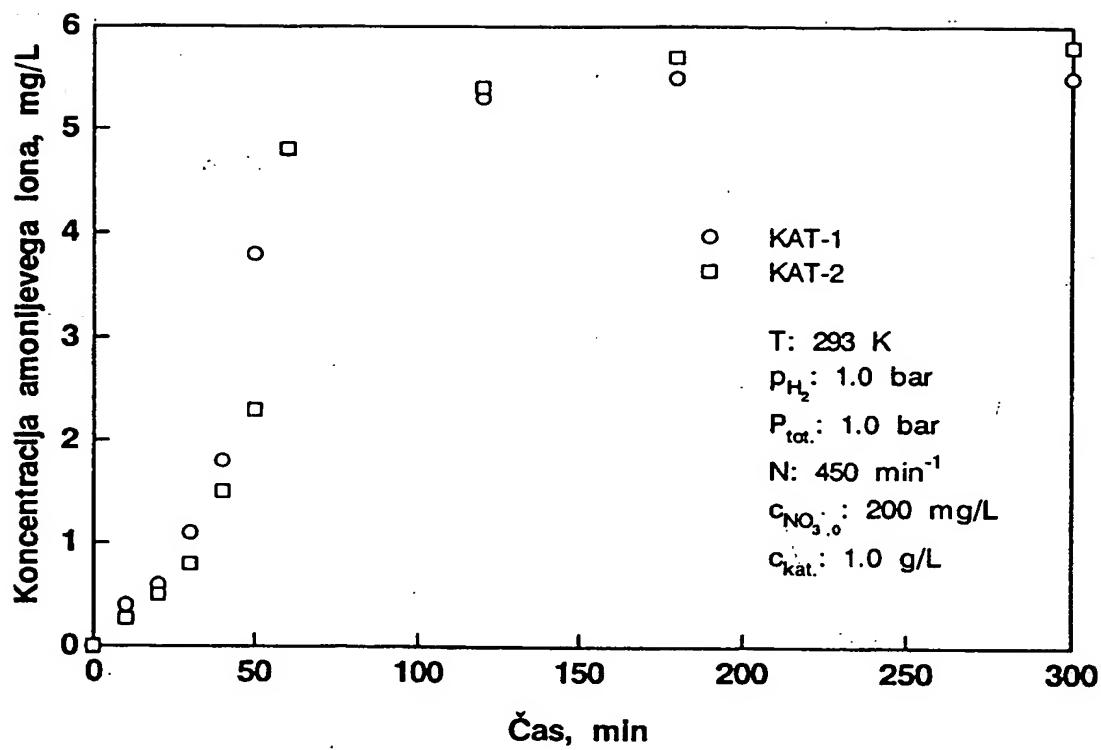
- a) nanešeni na istem nosilcu, pri čemer je na zunanji strani delca katalizatorja tista faza, na kateri se disociativno adsorbira vodik;
- b) medsebojno ločeni in se za reakcijo potrebno aktivno mesto tvori *in situ* s trki med delci obeh faz.



Slika 1.

AVRELJJA GRAD-GORIUP

d.o.o.
Istrijica



Slika 2.

IVRELIJA GRAD GORIUP
d.o.o.
Ljubljana

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.